

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

26.01.01  
09/937520

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 1月26日

4

出願番号  
Application Number:

特願2000-021813

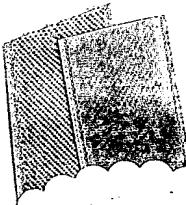
出願人  
Applicant(s):

三井化学株式会社

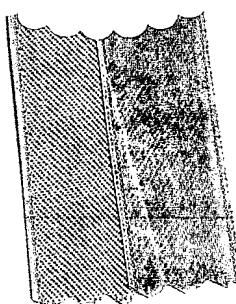
REC'D 09 FEB 2001  
WPO PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

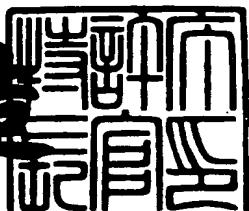


2000年12月22日



特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3106524

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A570-010

【提出日】 平成12年 1月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 三 谷 誠

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 吉 田 育 紀

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 津 留 和 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 松 居 成 和

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 斎 藤 純 治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 松 川 直 人

## 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 藤田 照典

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系重合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500～10,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下であることを特徴とするオレフィン系重合体。

【請求項2】 主鎖の末端に官能基を有する請求項1に記載のオレフィン系重合体。

【請求項3】

(i) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる重合体ブロックと、

(ii) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られ上記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロックとを含むことを特徴とするオレフィン系重合体。

【請求項4】 上記重合体ブロック(i)および重合体ブロック(ii)が、下記(a)、(b)および(c)から選ばれる請求項3に記載のオレフィン系重合体；

(a) エチレンから得られる重合体ブロック、

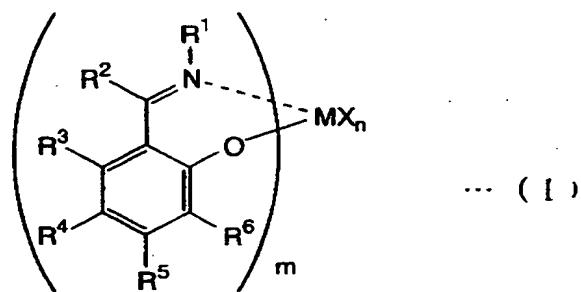
(b) 炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック、

(c) 炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種以上の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック。

【請求項5】 主鎖の末端に官能基を有する請求項3または4に記載のオレフィン系重合体。

【請求項6】 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合してリビングポリマーを製造することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法；

【化1】



(式中、Mは、周期表第4～5族から選ばれる遷移金属原子を示し、mは、1または2を示し、R<sup>1</sup>は、炭素原子数1～30のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、R<sup>6</sup>は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、またnが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよい。)。

**【請求項7】** 請求項6に記載の遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合して、数平均分子量が500～10,000,000の範囲にあり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.5以下であるリビングポリマーを製造することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

**【請求項8】** 請求項6に記載の遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合してリビングポリマーを製造し、次いで該リビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するオレフィン系重合体を製造することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

**【請求項9】** 下記工程(1)および工程(2)、必要に応じて任意の回数工程(3)を行い複数の重合体ブロックからなるリビングポリマーを製造するこ

とを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法；

(1) 請求項6に記載の遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、重合体ブロック(i)を製造する工程、

(2) 上記工程(1)で製造された重合体ブロック(i)の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、上記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロック(ii)を製造する工程、

(3) 上記工程で得られた重合体ブロック(i)と重合体ブロック(ii)とを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程。

【請求項10】 下記工程(1)および工程(2)、必要に応じて任意の回数工程(3)を行い複数の重合体ブロックからなるリビングポリマーを製造し、次いで該リビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するオレフィン系ブロック重合体を製造することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法；

(1) 請求項6に記載の遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、重合体ブロック(i)を製造する工程、

(2) 上記工程(1)で製造された重合体ブロック(i)の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、上記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロック(ii)を製造する工程、

(3) 上記工程で得られた重合体ブロック(i)と重合体ブロック(ii)とを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、分子量分布が極めて狭いオレフィン系重合体、特定の重合体ブロックを2種以上含むオレフィン系重合体、末端に官能基を有する上記オレフィン系重合体およびこれらのオレフィン系重合体の製造などに用いられるオレフィン系重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【発明の技術的背景】

分子量分布が狭く、分子量が特定の範囲にある重合体、末端に官能基が導入された重合体、異なるセグメントが結合したブロック重合体は、種々の有用な物性を示すことから、学術的見地のみならず、工業的見地からも非常に重要である。

## 【0003】

このためこのような重合体、例えば上記のような性質を有するオレフィン系重合体が求められている。

そして、このような重合体の製造方法としてリビング重合が最も有効な方法であることは一般に良く知られている。

## 【0004】

しかし、オレフィン類をリビング重合で重合する場合においては、通常の条件では成長するポリマー鎖の連鎖移動反応が頻発するため、リビング重合でオレフィン重合体を製造することは非常に困難であった。これまでいくつか $\alpha$ -オレフィンをリビング重合した例が報告されているが、連鎖移動反応を制御するため、いずれも $-78\sim-40^{\circ}\text{C}$ といった極めて低温で重合が行われており、その重合活性も数十 $\text{g-PE}/\text{mmol-金属}\cdot\text{hr}$ 程度と低い値であり、分子量も数万程度と不充分であった。

## 【0005】

このためもし工業的に製造可能な高い温度で、しかも高い重合活性でオレフィン類をリビング重合することのできる方法が出現すればその工業的価値は極めて大きい。

## 【0006】

このような状況のもと本出願人は、新しいオレフィン重合用触媒として、サリ

チルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を見出した。このサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物のうち、特定の構造を有するものを用いると、工業的に製造可能な高い温度で、従来知られているリビング重合と比較して非常に高い活性でリビング重合が進行し、高分子量で分子量分布の狭いポリオレフィンや末端が定量的に官能基化されたポリオレフィン、ブロック共重合体の製造が可能であることを見出して本発明を完成するに至った。

## 【0007】

## 【発明の目的】

本発明は、分子量分布が狭く、分子量が特定の範囲にある重合体、末端に官能基が導入された重合体、異なるセグメントが結合したブロック重合体などの種々の有用な物性を示すオレフィン系重合体を提供することを目的としている。また、本発明はこれらのオレフィン系重合体の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

## 【発明の概要】

本発明に係るオレフィン系重合体は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500～10,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下であることを特徴としている。

## 【0009】

本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体は、上記オレフィン系重合体の主鎖の末端に官能基を有している。

また本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体は、

- (i) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる重合体ブロックと、
- (ii) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られ上記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロックとを含むことを特徴としてる。

## 【0010】

上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) は、例えば下記 (a)、(b) および (c) から選ばれる；

(a) エチレンから得られる重合体ブロック、

(b) 炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 1 種の  $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック、

(c) 炭素原子数 2～20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 2 種以上の  $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック。

## 【0011】

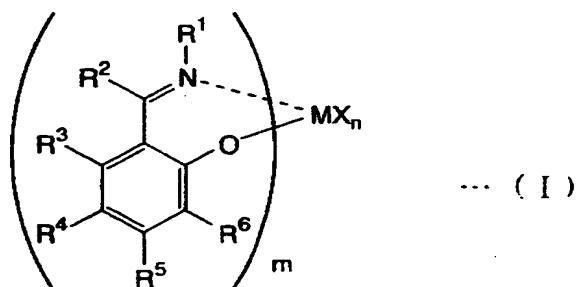
さらに本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体は、上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) を含み、主鎖の末端に官能基を有することを特徴としている。

## 【0012】

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法は、下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数 2～20 のオレフィンを重合してリビングポリマーを製造することを特徴としている；

## 【0013】

## 【化2】



## 【0014】

(式中、M は、周期表第 4～5 族から選ばれる遷移金属原子を示し、m は、1 または 2 を示し、R<sup>1</sup> は、炭素原子数 1～30 のフッ素含有炭化水素基を示し、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup> は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、R<sup>6</sup> は

、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの値数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、またnが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよい。)。

## 【0015】

このような製造方法により、例えば数平均分子量が500～10,000,000の範囲にあり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.5以下であるリビングポリマーを製造することができる。

## 【0016】

本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体の製造方法は、上記遷移金属化合物（A）を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合してリビングポリマーを製造し、次いで該リビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するオレフィン系重合体を製造することを特徴としている。

## 【0017】

また、本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体の製造方法は、下記工程（1）および工程（2）、必要に応じて任意の回数工程（3）を行い複数の重合体ブロックからなるリビングポリマーを製造することを特徴としている；

（1）上記遷移金属化合物（A）を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、重合体ブロック（i）を製造する工程、

（2）上記工程（1）で製造された重合体ブロック（i）の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、上記重合体ブロック（i）とは異なる重合体ブロック（ii）を製造する工程、

（3）上記工程で得られた重合体ブロック（i）と重合体ブロック（ii）とを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少

なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程。

## 【0018】

さらに、本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体の製造方法は、下記工程（1）および工程（2）、必要に応じて任意の回数工程（3）を行い複数の重合体ブロックからなるリビングポリマーを製造し、次いで該リビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させて末端に官能基を有するオレフィン系ブロック重合体を製造することを特徴としている；

（1）上記遷移金属化合物（A）を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、重合体ブロック（i）を製造する工程、

（2）上記工程（1）で製造された重合体ブロック（i）の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、上記重合体ブロック（i）とは異なる重合体ブロック（ii）を製造する工程、

（3）上記工程で得られた重合体ブロック（i）と重合体ブロック（ii）とを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロックを製造する工程。

## 【0019】

## 【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るオレフィン系重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

## 【0020】

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

## 【0021】

本発明の一の態様に係るオレフィン系重合体は、炭素原子数2～20のオレフィン（以下「オレフィン類」ということがある。）から選ばれる少なくとも1種

のオレフィンの重合体である。このオレフィン系重合体は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる1種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる2種以上のオレフィンのランダム共重合体、ブロック共重合体であってもよい。

## 【0022】

ここで炭素原子数2～20のオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2～20の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン；

シクロ penten、シクロ hepten、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数3～20の環状オレフィン；

また、炭素原子数2～20のオレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなども挙げられる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数4～30、好ましくは4～20であり二個以上の二重結合を有する環状または鎖状の化合物が挙げられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペントジエン、1,3-ペントジエン、1,4-ペントジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペントジエン；

7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどが挙げられる。

## 【0023】

さらに、炭素原子数2～20のオレフィンとして、スチレン、モノまたはポリアルキルスチレン、例えばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどが挙げられる。

## 【0024】

このオレフィン重合体は数平均分子量が500～10,000,000、好ましくは1,000～5,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下であることが望ましい。

## 【0025】

なお重量平均分子量、数平均分子量および $M_w/M_n$ （ $M_w$ ：重量平均分子量、 $M_n$ ：数平均分子量）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定される。

## 【0026】

本発明に係るオレフィン系重合体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体；ブタジエン、イソプレン、1,4-ペントジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、スチレンなどの単独重合体、または上記のオレフィンから選ばれる二種以上のオレフィンの共重合体、例えばエチレン・環状オレフィン共重合体、エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・スチレン共重合体などが好ましく挙げられ、これらのなかでは、エチレン、1-プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンの単独重合体、エチレン・プロピレン共重合体が特に好ましい。

## 【0027】

このようなオレフィン系重合体は、フィルム、シート、ブロー成形品などの各種成形材、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。

## 【0028】

上記のような本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法については後述する。

本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体は、上記のようなオレフィン系重合体の主鎖の末端に官能基を有している。

## 【0029】

官能基としては、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基、金属原子含有基などが好ましい。

具体的には、芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル、トリル、ビフ

エニリル、アントリルなどが挙げられる。

## 【0030】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子またはハロゲン原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基は酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；カルボキシル基；エステル基；アセチル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0031】

窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、シクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、トリルアミノ、ナフチルアミノなどのアリールアミノ基などが挙げられる。

## 【0032】

イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリール

チオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0033】

リン含有基は、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

## 【0034】

金属原子含有基としては、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、マグネシウムなどの原子を含有する基、およびリチウムなどの金属原子が挙げられ、具体的にはケイ素含有基、アルミニウム含有基、ホウ素含有基、亜鉛含有基、マグネシウム含有基、リチウム原子などが挙げられる。

## 【0035】

ケイ素含有基は、基中にケイ素原子を1～5個含有する基である。ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、メチルジフェニルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどのアルキル置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基；トリメチルシロキシなどの炭化水素置換シロキシ基などが挙げられる。炭化水素置換シリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリルなどのトリアルキルシリル基が好ましい。

## 【0036】

アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、 $AlR_2$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる

## 【0037】

ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基である。ホウ素含有基として具体的には、 $BR_2$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

## 【0038】

亜鉛含有基は、基中に亜鉛原子を1～3個含有する基である。亜鉛含有基として具体的には、 $ZnR$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

## 【0039】

マグネシウム含有基は、基中にマグネシウム原子を1～3個含有する基である。マグネシウム含有基として具体的には、 $MgR$ 基（Rは水素、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）が挙げられる。

## 【0040】

このような主鎖の末端に官能基を有するオレフィン系重合体として具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体の末端、ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、スチレンなどの単独重合体の末端、または上記オレフィン類から選ばれる二種以上のオレフィンの共重合体、例えばエチレン・環状オレフィン共重合体、エチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・スチレン共重合体などの末端に、ハロゲン原子、フェニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、アセチル基、アルキルアミノ基、トリアルキルシリル基、トリメチルシロキシ基、ジアルキルアルミニウム基、ジアルキルホウ素基、アルキル亜鉛基、リチウムなどを有する重合体が挙げられる。

## 【0041】

このような主鎖の末端に官能基を有するオレフィン重合体は、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。

上記のような本発明に係る主鎖の末端に官能基を有するオレフィン系重合体の

製造方法については後述する。

【0042】

また本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体は、

(i) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる重合体ブロックと、

(ii) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから得られる上記重合体ブロック(i)とは異なる重合体ブロックとを含むオレフィン系ブロック共重合体である。

【0043】

上記重合体ブロック(i)および(ii)は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる1種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる2種以上のオレフィンのランダム共重合体であってもよい。

【0044】

重合体ブロックが二種以上のモノマーから得られる共重合体である場合には、ブロックセグメントの中でモノマー組成が一定の比率である共重合体およびモノマー組成が連続的に変化していく、いわゆるテーパードポリマー(傾斜共重合体)が含まれる。

【0045】

重合体ブロック(i)と重合体ブロック(ii)とは、モノマー単位の種類、モノマーとコモノマーとの組合せ、モノマーとコモノマーとの比率の少なくとも1つが異なっている。

【0046】

炭素原子数が2～20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

このオレフィン系ブロック共重合体は、数平均分子量が1,000～10,000,000、好ましくは2,000～1,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下であることが望ましい。

【0047】

また重合ブロック (i) は数平均分子量が 500~9,990,000、好ましくは 1,000~990,000 の範囲にあり、重合体ブロック (ii) は数平均分子量が 500~9,990,000、好ましくは 1,000~990,000 の範囲にあることが望ましい。

## 【0048】

なお、オレフィン系ブロック共重合体は、上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) に加えてさらに、重合体ブロック (iii) を単数または複数有していてもよい。この場合該ブロック共重合体は、(i) - (ii) - (iii)<sub>n</sub> の形態をとる。ここで、n は 1 以上、好ましくは 1 ないし 3 の整数であり、隣り合う重合体ブロック同士は、それぞれ異なる重合体ブロックである。

## 【0049】

重合体ブロック (iii) は、炭素原子数 2~20 のオレフィンから選ばれる 1 種のオレフィンの重合体であってもよく、炭素原子数 2~20 のオレフィンから選ばれる 2 種以上のオレフィンのランダム共重合体であってもよい。

## 【0050】

上記重合体ブロック (i)、(ii) および (iii) としては、以下のような重合体ブロックが好ましい。

エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの単独重合体、ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、スチレンなどの単独重合体、または上記オレフィン類から選ばれる二種以上のオレフィンの共重合体、例えばエチレン・環状オレフィン共重合体、エチレン・非共役ジエン共重合体などからなるブロックが挙げられる。

## 【0051】

このようなオレフィン系ブロック共重合体では、上記重合体ブロック (i) および重合体ブロック (ii) が、下記 (a)、(b) および (c) から選ばれるブロック共重合体であることが好ましい。

(a) エチレンから得られる重合体ブロック、

(b) 炭素原子数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 1 種の  $\alpha$ -オレフィンか

ら得られる重合体ブロック、

(c) 炭素原子数2～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種以上の $\alpha$ -オレフィンから得られる重合体ブロック。

【0052】

重合体ブロック(b)としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンの単独重合体からなるブロックなどが好ましい。

重合体ブロック(c)としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体からなるブロックなどが好ましい。

【0053】

このような重合体ブロック(a)、(b)および(c)からなるオレフィン系ブロック共重合体は、フィルム、シート、ブロー成形品などの各種成形材、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。

【0054】

上記のようなオレフィン系ブロック共重合体の製造方法については後述する。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体は、上記重合体ブロック(i)および重合体ブロック(ii)を含むオレフィン系ブロック共重合体の主鎖の末端に官能基を有している。この官能基としては前述のものが挙げられる。

【0055】

このような主鎖の末端に官能基を有するオレフィン系ブロック共重合体は、相溶化剤や改質剤などの各種添加剤、塗料や接着剤などの用途に好適に用いられる。

【0056】

上記のような本発明に係る主鎖の末端に官能基を有するオレフィン系ブロック共重合体の製造方法については後述する。

次に、本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法について説明する。

【0057】

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物(A)を含むオレフィン重合用触媒、

好ましくは、

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、  
 (B) (B-1) 有機金属化合物、  
 (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および  
 (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物  
 から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と  
 からなるオレフィン重合用触媒が用いられる。

## 【0058】

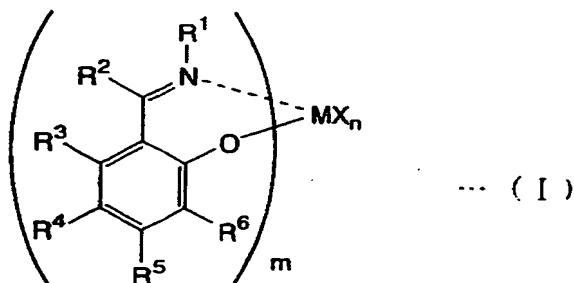
まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

## 【0059】

## 【化3】



## 【0060】

(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもよい。)

一般式 (I) 中、Mは周期表第4～5族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはチタンである。

## 【0061】

mは、1または2を示し、好ましくは2である。

R<sup>1</sup>は、炭素原子数1～30のフッ素含有炭化水素基を示す。

R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示す。

#### 【0062】

R<sup>6</sup>は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示す。

また、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成してもよい。

#### 【0063】

R<sup>1</sup>が示す炭素原子数1～30のフッ素含有炭化水素基として具体的には、トリフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロペンチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロシクロヘキシル、トリフルオロメチルシクロヘキシル、ビス(トリフルオロメチル)シクロヘキシルトリフルオロメチルフルオロシクロヘキシル、モノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、トリス(トリフルオロメチル)フェニル、テトラキス(トリフルオロメチル)フェニル、ペンタキス(トリフルオロメチル)フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス(パーフルオエチル)フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロペンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス(パーフルオロヘキシル)フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、(トリフルオロメチル)テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

#### 【0064】

好ましくは、R<sup>1</sup>はフッ素および/またはフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基であり、具体的にはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、(トリフルオロメチル)フルオロフェニル、トリフルオロ

メチルフェニル、ビス（トリフルオロメチル）フェニル、トリス（トリフルオロメチル）フェニル、テトラキス（トリフルオロメチル）フェニル、ペンタキス（トリフルオロメチル）フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス（パーフルオロエチル）フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロベンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス（パーフルオロヘキシル）フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、（トリフルオロメチル）テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

## 【0065】

より好ましくは、R<sup>1</sup> はフッ素置換の炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基、炭素原子数2以上のフッ素含有炭化水素で置換された炭素原子数8～30の芳香族炭化水素基またはフッ素およびフッ素含有炭化水素基で置換された炭素原子数7～30の芳香族炭化水素基であり、具体的にはモノフルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、（トリフルオロメチル）フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、トリス（トリフルオロメチル）フェニル、テトラキス（トリフルオロメチル）フェニル、ペンタキス（トリフルオロメチル）フェニル、パーフルオロエチルフェニル、ビス（パーフルオロエチル）フェニル、パーフルオロプロピルフェニル、パーフルオロブチルフェニル、パーフルオロベンチルフェニル、パーフルオロヘキシルフェニル、ビス（パーフルオロヘキシル）フェニル、パーフルオロナフチル、パーフルオロフェナントリル、パーフルオロアントリル、（トリフルオロメチル）テトラフルオロフェニルなどが挙げられる。

## 【0066】

なおフッ素およびフッ素含有炭化水素基からなる群より選ばれる置換基を2つ以上有する芳香族炭化水素基は、2つ以上の置換基の位置に特に制限はない。

上記例示のうちR<sup>1</sup> として特に好ましくは、ペンタフルオロフェニルである。

## 【0067】

R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup> が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数1～30のものが挙げられ。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、

イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロブロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペントジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

## 【0068】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

$R^2 \sim R^5$  の炭化水素置換シリル基としては、例えば炭素原子数の合計が1～30の基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

## 【0069】

$R^2 \sim R^5$  が示す酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として

具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0070】

$R^2 \sim R^5$  が示す窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

## 【0071】

$R^2 \sim R^5$  が示すイオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するようなヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基としては、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0072】

$R^6$  が示す炭化水素基としては、例えば炭素原子数1～30のものが挙げられ

る。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の脂環骨格を有する炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられ、より好ましくは、tert-ブチル基である。

## 【0073】

$R^6$  が示す炭化水素置換シリル基としては、 $R^2 \sim R^5$  と同じものが挙げられる。

$n$  は、Mの値数を満たす数であり、具体的には2～4の整数であり、好ましくは2である。

## 【0074】

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0075】

またnが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても、異なっていてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

## 【0076】

炭化水素基としては、前記 $R^2 \sim R^5$  で例示したものと同様のものが挙げられる。

具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニ

ル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

## 【0077】

酸素含有基としては、前記R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>で例示したものと同様のものが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>で例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0078】

窒素含有基としては、前記R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>で例示したものと同様のものが挙げられる。

ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、BR<sub>4</sub>（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

## 【0079】

アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、AlR<sub>4</sub>（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

## 【0080】

リン含有基は、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホ

スフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

## 【0081】

ハロゲン含有基として具体的には、 $\text{P F}_6$ 、 $\text{B F}_4$ などのフッ素含有基、 $\text{C l O}_4$ 、 $\text{S b C l}_6$ などの塩素含有基、 $\text{I O}_4$ などのヨウ素含有基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

## 【0082】

ケイ素含有基は、基中にケイ素原子を1～5個含有する基である。ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0083】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

## 【0084】

本発明で用いられる遷移金属化合物（A）としては、前記一般式（I）におい

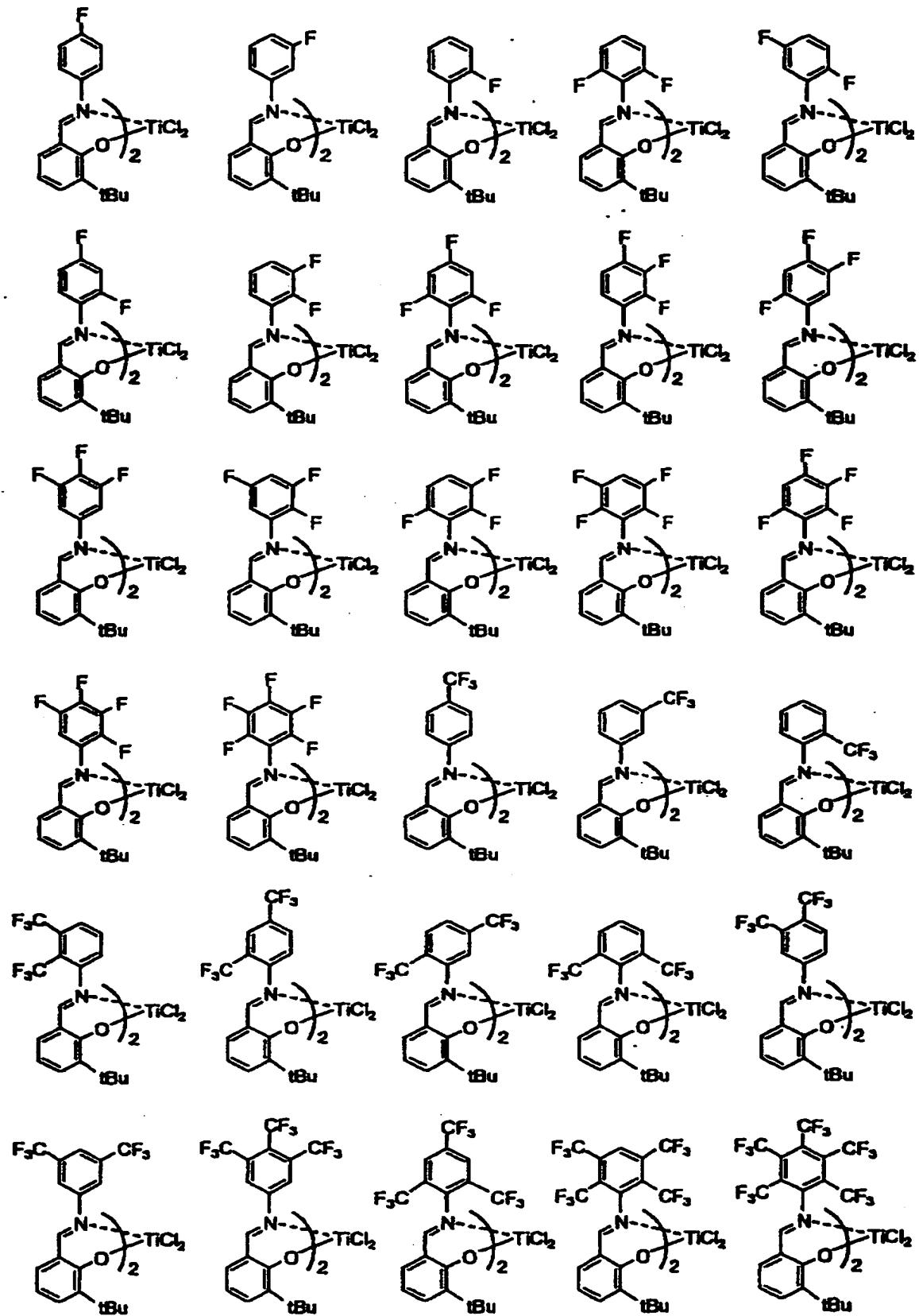
て、Mが周期表第4族の遷移金属原子であり、mが2であり、R<sup>1</sup>がフッ素およびフッ素含有炭化水素基から選ばれる原子または基を少なくとも2つ有する炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基であることが好ましい。また、Mがチタン原子であり、R<sup>1</sup>がペンタフルオロフェニル基であり、R<sup>6</sup>がt-ブチル基であることが特に好ましい。

【0085】

以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

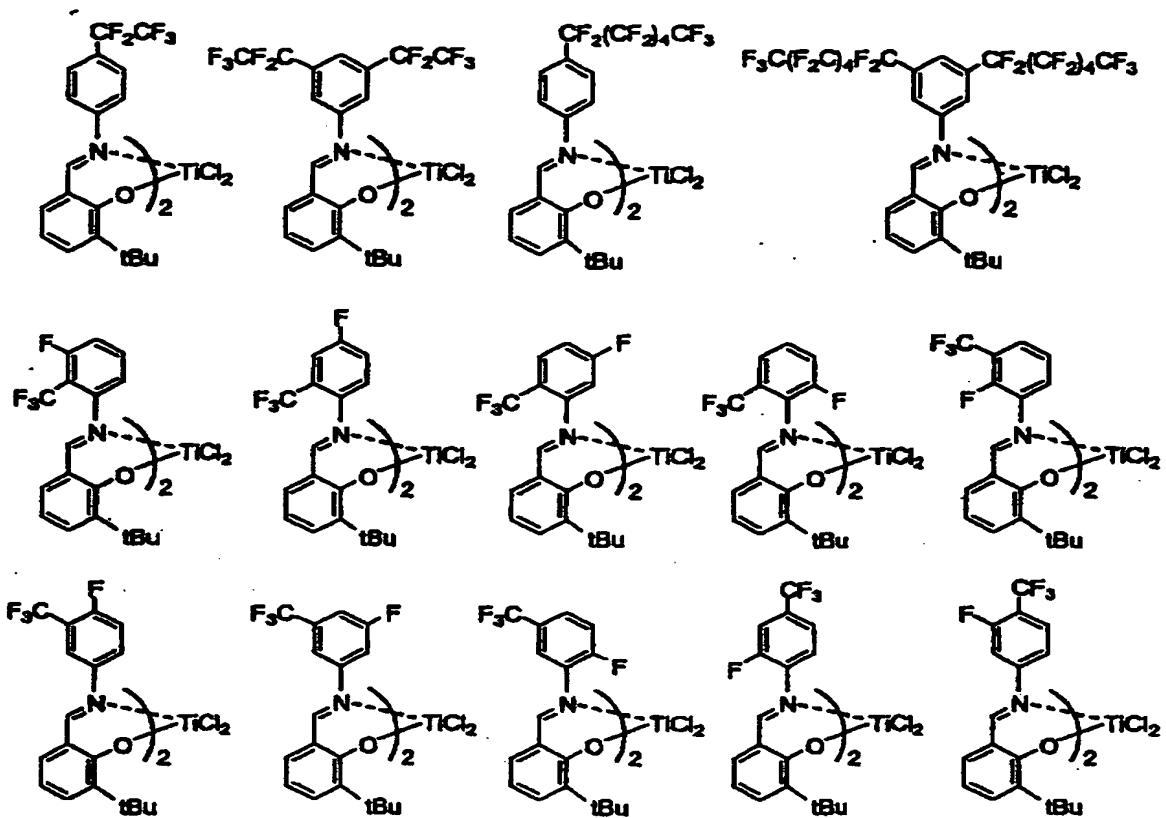
【0086】

【化4】



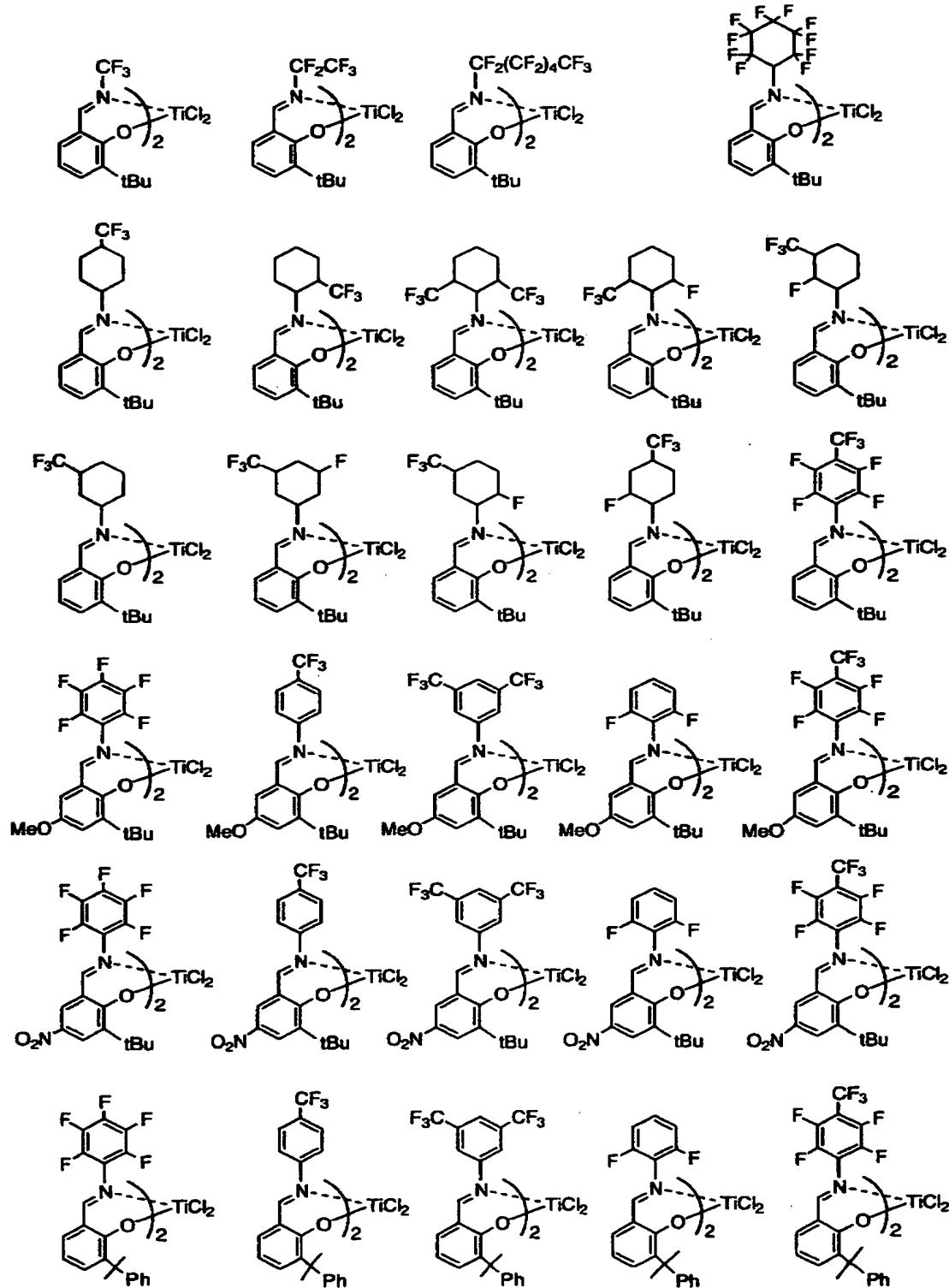
【0087】

【化5】



【0088】

【化 6】



〔0089〕

なお、上記例示中、Buはブチル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0090】

このような遷移金属化合物(A)の製造方法は、特に限定されることなく、例えば遷移金属化合物を合成したときに配位子となる化合物(配位子前駆体)と、 $MX_k$ (MおよびXは、上記一般式(I)中のMおよびXと同義であり、kはMの原子価を満たす数である。)で表される遷移金属M含有化合物とを反応させることで合成することができる。

【0091】

配位子前駆体は、サリチルアルデヒド類化合物と、式 $R^1-NH_2$ ( $R^1$ は前記と同義である。)で表される第1級アミン類化合物、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物とを反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に通常使用されるものが用いられるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~100時間攪拌すると、対応する配位子前駆体が得られる。配位子前駆体を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラーシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュターカーにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

【0092】

次に、こうして得られた配位子前駆体と、遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、-78℃から室温、もしくは還流条件下で、約1~48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に通常使用されるものが用いられるが、なかで

もエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましい。

## 【0093】

また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子前駆体と遷移金属M含有化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

## 【0094】

さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えばR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。

## 【0095】

また、遷移金属化合物を単離せず、配位子前駆体と遷移金属M含有化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

以上のような遷移金属化合物（A）は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

## 【0096】

(B-1)有機金属化合物

本発明で必要に応じて用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

## 【0097】

(B-1a) 一般式  $R^a_m A_1 (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であり、かつm+n+p+q=3である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

【0098】

(B-1b) 一般式  $M^2AlR_4^a$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)

で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0099】

(B-1c) 一般式  $R^aR^bM^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである。)

で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0100】

前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R_m^aAl(O R^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは1.  $5 \leq m \leq 3$ の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R_m^aAlX_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は好ましくは $0 < m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R_m^aAlH_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R_m^aAl(O R^b)_n X_q$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

$(i-C_4H_9)_x A_1 y (C_5H_{10})_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド

などのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^a_{2.5} A 1 (OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、ジイソブチルアルミニウム（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）、イソブチルアルミニウムビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド）などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

### 【0101】

また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2A 1 N(C_2H_5)A 1 (C_2H_5)_2$  などが挙げられる。

### 【0102】

前記(B-1b)に属する化合物としては、

$\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などが挙げられる。

またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

#### 【0103】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

#### 【0104】

(B-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0105】

##### (B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で必要に応じて用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

#### 【0106】

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウ

ムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、冰または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0107】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0108】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0109】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0110】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物

、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

## 【0111】

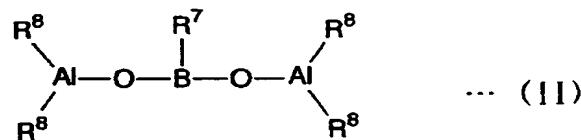
また上記ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

## 【0112】

有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

## 【0113】

## 【化7】



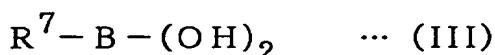
## 【0114】

式中、R<sup>7</sup>は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

R<sup>8</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

## 【0115】

前記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R<sup>7</sup>は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物と、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

## 【0116】

前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メ

チルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0117】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

#### 【0118】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0119】

上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### (B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で必要に応じて用いられる遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)（以下、「イオン化イオン性化合物」という。）としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

#### 【0120】

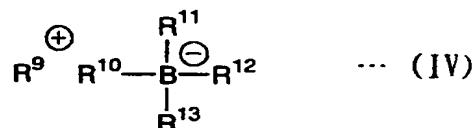
具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

## 【0121】

イオン性化合物としては、例えば下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

## 【0122】

## 【化8】



## 【0123】

式中、 $R^9$ としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0124】

$R^{10} \sim R^{13}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0125】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどの

トリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0126】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0127】

R<sup>9</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

## 【0128】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

## 【0129】

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m,m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる

## 【0130】

$N,N$ -ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えば $N,N$ -ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、 $N,N$ -ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、 $N,N$ -2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

## 【0131】

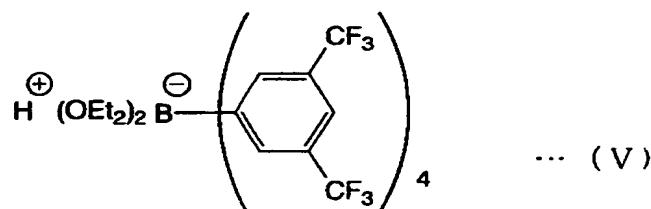
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

## 【0132】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、 $N,N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、 $N,N$ -ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(V)または(VI)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

## 【0133】

## 【化9】

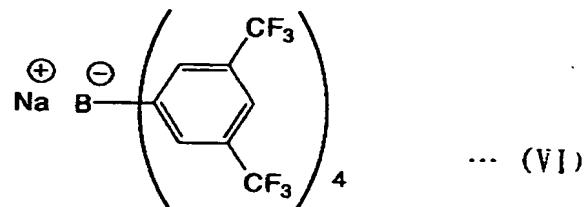


## 【0134】

(式中、Etはエチル基を示す。)

## 【0135】

## 【化10】



## 【0136】

ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン(14)；

ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

## 【0137】

カルボラン化合物として具体的には、例えば

4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシ

リル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) ア

ンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV) 、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III) 、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

## 【0138】

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタンゲステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタンゲステン酸、ゲルマノタンゲステン酸、錫タンゲステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタンゲストバナジン酸、ゲルマノタンゲストバナジン酸、リンモリブドタンゲストバナジン酸、ゲルマノモリブドタンゲストバナジン酸、リンモリブドタンゲステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

## 【0139】

上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

上述した遷移金属化合物 (A) をオレフィン重合用触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とを併用すると、オレフィンに対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどのイオン化イオン性化合物 (B-3) を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体が得られる。

## 【0140】

本発明では、前記(I)で表される遷移金属化合物(A)を単独でオレフィン重合触媒として用いてもよいし、

(A) 前記(I)で表される遷移金属化合物と、

(B) (B-1)有機金属化合物

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、及び

(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

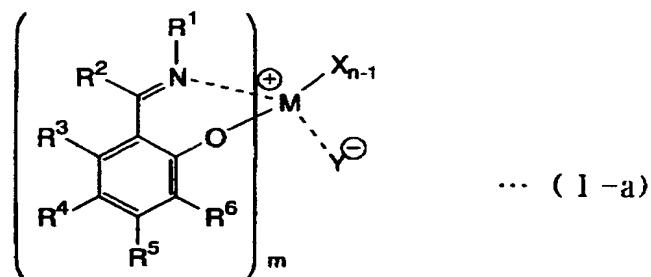
から選ばれる少なくとも一種の化合物とをオレフィン重合触媒として用いてもよい。

【0141】

遷移金属化合物(A)と、成分(B)とを併用した場合、遷移金属化合物(A)は、重合系内において下記一般式(I-a)で表される化合物を形成する。

【0142】

【化11】



【0143】

式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>、M、m、nおよびXは、それぞれ上記一般式(I)中のR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>、M、m、nおよびXと同義であり、Yはいわゆる弱配位性のアニオンを示す。

【0144】

上記一般式(I-a)において金属MとYの結合は共有結合していてもよいし、イオン結合していてもよい。

Yの例としては、

Chemical Review誌88巻1405ページ(1988年)、

Chemical Review誌93巻927ページ(1993年)、

WO 98/30612 6ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられ、具体的には

$A_1 R^{4-}$

(Rは、互いに同一でも異なっていてもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含有する置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)

$B R^{4-}$

(Rは、互いに同一でも異なっていてもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含有する置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)

または $P F^{6-}$ 、 $Sb F^{5-}$ 、トリフルオロメタンスルホネート、p-トルエンスルホネート等が挙げられる。

#### 【0145】

また、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)と、有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)およびイオン化イオン性化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)（以下「成分(B)」ということがある。）とともに、さらに必要に応じて下記担体(C)および/または後述するような有機化合物(D)を含むことができる。

【0146】

(C) 担体

本発明で必要に応じて用いられる (C) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0147】

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および/または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。

【0148】

なお、上記無機酸化物は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0149】

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、好ましく用いられる担体は、粒径が  $10\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは  $20\sim200\text{ }\mu\text{m}$  であって、比表面積が  $50\sim1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100\sim700\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3\sim3.0\text{ cm}^3/\text{g}$  の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて  $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150\sim700^\circ\text{C}$  で焼成して使用される。

【0150】

無機ハロゲン化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$  等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩

化物を溶解させた後、析出剤によってこれらを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

## 【0151】

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

## 【0152】

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

## 【0153】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リヨクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

## 【0154】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 $20\text{ \AA}$ 以上の細孔容積が $0.1\text{ cc/g}$ 以上のものが好ましく、 $0.3\sim 5\text{ cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20\sim 3\times 10^4\text{ \AA}$ の範囲について測定される。

## 【0155】

半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用了した場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

#### 【0156】

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターラーションという。インターラーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OOCCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターラーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $SiO_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

#### 【0157】

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を

添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0158】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0159】

有機化合物としては、粒径が10～300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14のα-オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびびそれらの変成体を例示することができる。

【0160】

(D) 有機化合物成分

本発明において（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、例えばアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩などが挙げられる。

【0161】

アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、R<sup>14</sup>-OHで表されるものが使用され、ここで、R<sup>14</sup>は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0162】

アルコール類としては、R<sup>14</sup>がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基のα, α'-位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0163】

カルボン酸としては、通常、R<sup>15</sup>-COOHで表されるものが使用される。R<sup>15</sup>は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭

化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

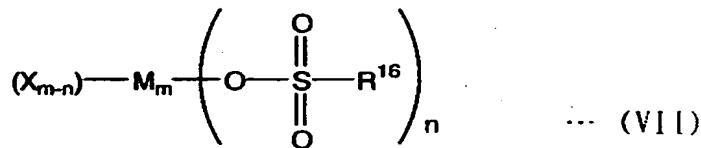
## 【0164】

磷化合物としては、P—O—H結合を有する磷酸類、P—OR、P=O結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式(VII)で表されるものが使用される。

## 【0165】

## 【化12】



## 【0166】

式中、Mは周期表第1～14族の元素である。

R<sup>16</sup>は水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

## 【0167】

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

mは1～7の整数であり、nは1≤n≤7である。

## 【0168】

図1に、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程の一例を示す。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 遷移金属化合物(A)を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 遷移金属化合物(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 遷移金属化合物(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、遷移金属化合物 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 遷移金属化合物 (A) と成分 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0169】

上記 (2) ~ (5) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも 2 つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (B) が担持されている上記 (4) (5) の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なっていてもよい。

【0170】

また、上記の成分 (C) に遷移金属化合物 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に遷移金属化合物 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0171】

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンを重合または共重合することによりリビングポリマーを得る。炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

【0172】

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒とし

て用いることもできる。

## 【0173】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、炭素原子数2～20のオレフィンを重合するに際して、遷移金属化合物（A）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

## 【0174】

成分(B-1)が用いられる場合は、成分(B-1)と、遷移金属化合物（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。成分(B-2)が用いられる場合は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。成分(B-3)が用いられる場合は、成分(B-3)と、遷移金属化合物（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

## 【0175】

成分（D）が用いられる場合は、成分（B）が成分(B-1)の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で、成分（B）が成分(B-2)の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常 $0.001 \sim 2$ 、好ましくは $0.005 \sim 1$ となるような量で、成分（B）が成分(B-3)の場合には、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

## 【0176】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-40 \sim +200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim +100^\circ\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能で

ある。

【0177】

得られるオレフィン重合体の分子量は、モノマー／触媒比や重合時間を制御することによって調節することができる。

本発明の製造方法により、オレフィン系重合体、例えば上述したような数平均分子量が500～10,000,000、好ましくは1,000～5,000,000の範囲にあり、 $M_w/M_n$ が1.5以下、好ましくは1.3以下であるオレフィン系重合体が得られる。

【0178】

本発明の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く分子量分布の狭いオレフィン系重合体(リビングポリマー)を高い重合温度で得ることができる。

本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体の製造方法は、上記のようにして得られたリビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させて、上述したような末端に官能基を有するオレフィン系重合体を製造する。なお、官能基含有化合物には官能基へと変換できる化合物も含まれる。

【0179】

ここで官能基含有化合物または官能基へと変換できる化合物としては、芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、リン含有基、金属原子含有基などの官能基を有する化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ビニル化合物、ヨウ素、塩素、臭素、二酸化炭素、エステル化合物、アルデヒド化合物、カルボン酸化合物、酸素、アルキルアミン化合物、アルキルハロゲン化珪素、アルキルアルミニウム化合物、アルキルホウ素化合物、アルキル亜鉛化合物、アルキルリチウム化合物などが挙げられる。

【0180】

さらにリビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させた後、公知の方法で他の官能基に変換することも可能である。

リビングポリマー(オレフィン系重合体)と官能基含有化合物とを接触させる際の温度は、-78～+300℃、好ましくは-78～+200℃であり、圧力は常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の範囲である

。また接触時間は1分～100時間、好ましくは10分～24時間の範囲である。

【0181】

リビングポリマーと官能基含有化合物との接触は、溶媒中または無溶媒下で行うことができ、用いられる溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素化合物またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0182】

また、本発明の他の態様に係るオレフィン系重合体の製造方法では、下記工程（1）および工程（2）、必要に応じて任意の回数工程（3）を行い複数の重合体ブロックからなるオレフィン系ブロック重合体を製造する。

【0183】

工程（1）では、上記オレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて重合体ブロック（i）を製造する。

【0184】

炭素原子数2～20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また重合体ブロック（i）としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0185】

工程（1）において、重合温度は通常-40～+200℃、好ましくは0～+150℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下である。

【0186】

工程（2）では、上記工程（1）で製造された重合体ブロック（i）の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン

を重合させて、上記重合体ブロック (i) とは異なる重合体ブロック (ii) を製造する。

## 【0187】

炭素原子数2～20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また、重合体ブロック (ii) としては、上記と同様のものが挙げられる。

## 【0188】

工程 (2) において、重合温度は通常-40～+200℃、好ましくは0～+150℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup> の条件下である。

## 【0189】

工程 (3) 上記工程で得られた重合体ブロック (i) と重合体ブロック (ii) とを含むブロック重合体の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させて、前段の工程で製造した重合体ブロックとは異なる重合体ブロック (iii) を製造する。

## 【0190】

炭素原子数2～20のオレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また、重合体ブロック (iii) としては、上記と同様のものが挙げられる。

## 【0191】

工程 (3) において、重合温度は通常-40～+200℃、好ましくは0～+150℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup> の条件下である。

## 【0192】

この工程 (3) は、オレフィンの種類、組合せまたは重合条件を変更して任意の回数行うことができる。

本発明の製造方法により、例えば上述したようなオレフィン系ブロック共重合体が得られる。

## 【0193】

本発明の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く、分子量分布の狭いオレフィン系重合体(リビングポリマー)を高い重合温度で得ることができる。

本発明では上記のようにして得られたリビングポリマーと官能基含有化合物とを接触させて、末端に官能基を有するオレフィン系ブロック共重合体を得る事ができる。

【0194】

リビングポリマーと官能基含有化合物との接触は、上記と同様にして行われる

【0195】

【発明の効果】

本発明に係るオレフィン系重合体は、種々の有用な物性を示す。

本発明のオレフィン系重合体の製造法によると、高い重合活性で、分子量が高く、分子量分布の狭いオレフィン系重合体を高い重合温度で得ることができる。

【0196】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

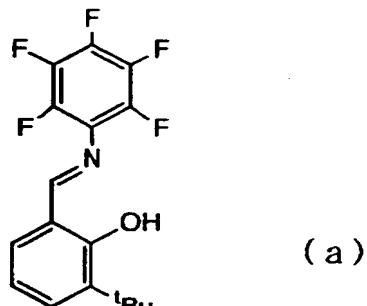
【0197】

【合成例1】

充分に窒素置換した100mlの反応器にエタノール80ml、ペンタフルオロアニリン9.61g(52.5mmol)、3-t-ブチルサリチルアルデヒド6.24g(35.0mmol)および少量の酢酸を装入し、100℃で72時間攪拌を続けた。この反応液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムで精製して下記式(a)で示される黄色固体の化合物を3.99g(収率33%)を得た。

【0198】

## 【化13】

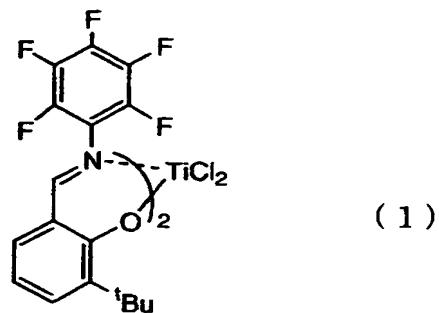


## 【0199】

充分に窒素置換した 50 ml の反応器に上記で得られた化合物 (a) 1.04 g (3.00 mmol) と無水ジエチルエーテル 30 ml を仕込み、-78℃に冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム 2.05 ml (n-ヘキサン溶液、1.54 N、3.15 mmol) を 5 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温した。室温で 4 時間攪拌後、-78℃に冷却した四塩化チタン 2.00 ml (1.00 mmol) のエーテルスラリーへ徐々に添加した。添加後、ゆっくりと室温まで昇温した。得られた暗赤色スラリーをろ過し、ヘキサンを加えた後、ろ液から析出した固体を集め、ヘキサンにて洗浄した。得られた固体を減圧乾燥させることにより、下記式 (1) で示される赤茶色の固体 (チタン化合物 (1)) を 0.381 g 得た (収率 32%)。なお、チタン化合物 (1) の FD-質量分析の結果は、802 (M+) であった。

## 【0200】

## 【化14】



## 【0201】

## 【実施例 1】

充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブに、トルエン250mlを装入し、エチレン50リットル/h r、プロピレン150リットル/h rの混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミニノキサンをアルミニウム原子換算で1. 25mmol、引き続きチタン化合物(1)を0. 005mmol加え、重合を開始した。50℃にて5分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

#### 【0202】

得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む1. 5リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。析出したポリマーはメタノールで洗浄した後、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン・プロピレン共重合体は、0. 79gであり、チタン1mmol当たりの重合活性は1. 91kg/h rであった。IRで測定したプロピレン含量は13. 3mol%であり、GPC測定による分子量(Mn)は159,000、分子量分布(Mw/Mn)は1. 09であった。

#### 【0203】

##### 【実施例2】

実施例1において、重合時間を10分とした他は同様に重合をおこない、エチレン・プロピレン共重合体1. 32gを得た。チタン1mmol当たりの重合活性は1. 58kg/h rであった。IRで測定したプロピレン含量は13. 3mol%であり、GPC測定による分子量(Mn)は233,000で、分子量分布(Mw/Mn)は1. 16であった。

#### 【0204】

##### 【実施例3】

実施例1において、重合時間を20分とした他は同様に重合をおこない、エチレン・プロピレン共重合体2. 23gを得た。チタン1mmol当たりの重合活性は1. 34kg/h rであった。IRで測定したプロピレン含量は15. 4mol%であり、GPC測定による分子量(Mn)は345,000で、分子量分布(Mw/Mn)は1. 29であった。

#### 【0205】

上記実施例1ないし3に記載のように、得られた重合体の分子量分布が狭いこと、および重合時間および収量が増加するのに伴って、得られた重合体の分子量が増大していることから、リビング重合が起こっているものと考えられる。

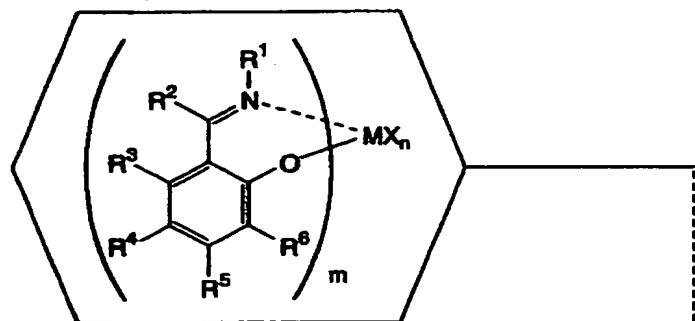
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【書類名】 図面

【図1】

## 遷移金属成分



M : 周期表第4、5族の遷移金属原子

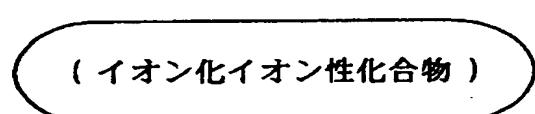
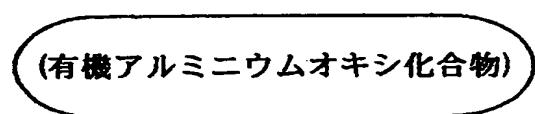
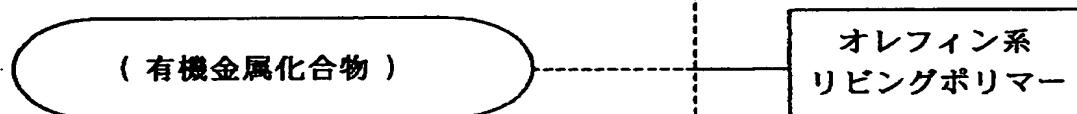
m : 1または2

R<sup>1</sup> : フッ素含有炭化水素基R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup> : 水素原子、炭化水素基等R<sup>6</sup> : 炭化水素基、炭化水素置換シリル基

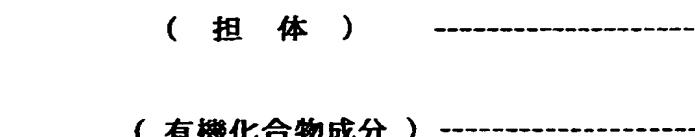
n : Mの価数を満たす数

X : ハロゲン原子、炭化水素基等

## 有機金属成分



## 第三成分



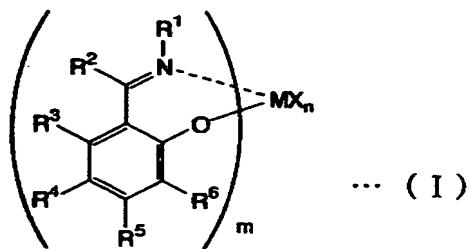
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】分子量分布が狭く、分子量が特定の範囲にあるオレフィン系重合体、末端に官能基が導入されたオレフィン系重合体、異なるセグメントが結合したオレフィン系重合体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】オレフィン系重合体は、炭素原子数2～20のオレフィンの重合体であって、数平均分子量が500～10,000,000であり、 $M_w/M_n$ が1.5以下である。オレフィン系重合体の製造方法は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、炭素原子数2～20のオレフィンを重合してリビングポリマーを製造する。

【化1】



M: 周期表第4、5族の遷移金属原子

m: 1または2

R<sup>1</sup>: フッ素含有炭化水素基R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>: 水素原子、炭化水素基等R<sup>6</sup>: 炭化水素基、炭化水素置換シリル基

n: Mの価数を満たす数

X: ハロゲン原子、炭化水素基等

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社

THIS PAGE BLANK (uspi)